

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-100298

(43)Date of publication of application : 04.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

(21)Application number : 2001-288321

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2001

(72)Inventor : KANZAKI ATSUHIRO  
SUZUKI TAKAO  
NAKAMURA KATSUYA

## (54) SECONDARY BATTERY AND BINDER COMPOSITION FOR ELECTRODE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder composition with which an electrode of large bondability between a current collector and an active material is obtained, and a secondary battery having a large battery capacity and a superior charging/discharging rate characteristics is obtained using the electrode.

SOLUTION: A liquid medium dispersed solution (1) contains a polymer in which the size of the most frequent particles in primary particles is more than 0.01  $\mu$ m and less than 0.25  $\mu$ m. A liquid medium dispersed solution (2) contains a polymer in which the size of the most frequent particles in primary particles is more than 0.25  $\mu$ m and less than 3  $\mu$ m. The dispersed solutions (1) and (2) are mixed in the ratio of 70 to 99% and 1 to 30% in terms of respective polymer weights to form the binder composition for the electrode of the secondary battery (Mixing both dispersed solutions (1), (2) results in a dispersed solution with a polymer weight ratio of 100%).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-100298

(P2003-100298A)

(43) 公開日 平成15年4月4日 (2003.4.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース (参考)

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-288321 (P2001-288321)

(22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 神崎 敦浩

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 鈴木 隆雄

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池電極用バインダー組成物および二次電池

(57) 【要約】

【課題】 集電体および活物質間の結着性の大きな電極が得られ、該電極を用いて電池容量が大きくてレート特性の優れた二次電池が得られるバインダー組成物を提供すること。

【解決手段】 一次粒子の最頻粒径が0.01  $\mu$ m以上、0.25  $\mu$ m未満である重合体の液状媒体分散液 (I) を重合体換算で70~99重量部と、一次粒子の最頻粒径が0.25  $\mu$ m以上、3  $\mu$ m未満である重合体の液状媒体分散液 (II) を重合体換算で1~30重量部とを混合してなる二次電池電極用バインダー組成物 (但し、分散液 (I) と分散液 (II) とを混合後の重合体は、合計で100重量部である。 )。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次粒子の最頻粒径が  $0.01\mu\text{m}$  以上、 $0.25\mu\text{m}$  未満である重合体の液状媒体分散液 (I) を重合体換算で  $70\sim 99$  重量部と、一次粒子の最頻粒径が  $0.25\mu\text{m}$  以上、 $3\mu\text{m}$  未満である重合体の液状媒体分散液 (II) を重合体換算で  $1\sim 30$  重量部とを混合してなる二次電池電極用バインダー組成物 (但し、分散液 (I) と分散液 (II) とを混合後の重合体は、合計で  $100$  重量部である。)

【請求項 2】 重合体が液状媒体に粒子状となって分散してなる二次電池電極用バインダー組成物であって、前記重合体の一次粒子が、 $0.01\mu\text{m}$  以上、 $0.25\mu\text{m}$  未満の粒径区間に  $70\sim 99$  容積%、および、 $0.25\mu\text{m}$  以上、 $3\mu\text{m}$  未満の粒径区間に  $1\sim 30$  容積% 存在する二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項 3】 前記液状媒体が  $80\sim 350^\circ\text{C}$  の標準沸点を有するものである請求項 1 または 2 記載の二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の二次電池電極用バインダー組成物と、電極活物質とを含有する二次電池電極用スラリー。

【請求項 5】 重合体の電極活物質への吸着量が、電極活物質  $1\text{g}$  当り、 $1\sim 50\text{mg}$  である請求項 4 記載の二次電池電極用スラリー。

【請求項 6】 集電体に、重合体と電極活物質とを含有する混合層を結着してなる二次電池電極であって、重合体の一次粒子が、 $0.01\mu\text{m}$  以上、 $0.25\mu\text{m}$  未満の粒径区間に  $70\sim 99$  容積%、および、 $0.25\mu\text{m}$  以上、 $3\mu\text{m}$  未満の粒径区間に  $1\sim 30$  容積% 存在することを特徴とする二次電池電極。

【請求項 7】 請求項 6 記載の二次電池電極を有する二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池電極に用いられるバインダー組成物、電極用スラリー、二次電池電極および二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA (Personal Digital Assistant) などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、ニッケル水素二次電池、リチウムイオン二次電池などが多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められて小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進み、その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになっていく。また、電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が要求されている。

【0003】電池の高性能化のために、電極、電解液、

その他の電池部材の改良が検討されており、電極については、電極活物質 (以下、単に「活物質」ということがある。) や集電体そのものの検討の他、活物質などを集電体に結着するためのバインダーとなる重合体の検討も行われている。電極は、通常、水や有機液体等の液状媒体にバインダーとなる重合体を分散または溶解させたバインダー組成物に活物質および必要に応じて導電性カーボン等の導電付与剤を混合してスラリーを得、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥して製造される。

【0004】電池の高性能化については、最近では携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、電池の高容量化と充電速度 (レート特性) の向上が急務となっている。電池容量は、活物質の量に支配され、レート特性は電子の移動の容易さに影響される。電池という限られた空間内で活物質を増加させるには、非導電性であるために電子の移動を妨げる傾向があるバインダー (重合体) の量を抑えることが有効であるが、バインダー量を少なくすると活物質の結着が損なわれるので、バインダーの低減には限りがある。また、電子の易動度を向上するために導電付与剤を多く添加すると、電池容積の制約から相対的に活物質使用量を抑えることになるので、電池容量の向上は望みにくい。このように、これまで、電池の高容量化とレート特性の向上とを両立させることは困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記状況のもと、本発明の目的は、少ないバインダー使用量にもかかわらず、電池容量が高く、レート特性に優れた二次電池を実現する二次電池電極用バインダー組成物、二次電池電極用スラリーおよび二次電池電極を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、電極活物質のバインダーとして、それぞれ特定粒径範囲に最頻粒径がある小粒径の重合体粒子と大粒径の重合体粒子を、特定の割合で混合したバインダー組成物を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。かくして本発明によれば、

(1) 一次粒子の最頻粒径が  $0.01\mu\text{m}$  以上、 $0.25\mu\text{m}$  未満である重合体の液状媒体分散液 (I) を重合体換算で  $70\sim 99$  重量部と、一次粒子の最頻粒径が  $0.25\mu\text{m}$  以上、 $3\mu\text{m}$  未満である重合体の液状分散液 (II) を重合体換算で  $1\sim 30$  重量部とを混合してなる二次電池電極用バインダー組成物 (但し、分散液 (I) と分散液 (II) とを混合後の重合体は、合計で  $100$  重量部である。)、

【0007】(2) 重合体が液状媒体に粒子状となって分散してなる二次電池電極用バインダー組成物であって、前記重合体の一次粒子が、 $0.01\mu\text{m}$  以上、 $0.25\mu\text{m}$  未満の粒径区間に  $70\sim 99$  容積%、および、

0.25  $\mu\text{m}$ 以上、3  $\mu\text{m}$ 未満の粒径区間に1~30容積%存在する二次電池電極用バインダー組成物、(3)前記液状媒体が80~350℃の標準沸点を有するものである(1)または(2)記載の二次電池電極用バインダー組成物、(4)(1)~(3)のいずれかに記載の二次電池電極用バインダー組成物と、電極活物質とを含有する二次電池電極用スラリー、

【0008】(5)重合体の電極活物質への吸着量が、電極活物質1g当り、1~50mgである(4)記載の二次電池電極用スラリー、(6)集電体に、重合体と電極活物質とを含有する混合層を結着してなる二次電池電極であって、重合体の一次粒子が、0.01  $\mu\text{m}$ 以上、0.25  $\mu\text{m}$ 未満の粒径区間に70~99容積%、および、0.25  $\mu\text{m}$ 以上、3  $\mu\text{m}$ 未満の粒径区間に1~30容積%存在することを特徴とする二次電池電極、(7)(6)に記載の二次電池電極を有する二次電池が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の二次電池電極用バインダー組成物(以下、単に「バインダー組成物」と記すことがある。)は、電極活物質などを集電体に結着するためのバインダーとなる重合体が液状媒体中に粒子状となつて分散してなるものである。

【0010】バインダー組成物に使用できる重合体には特に限定はなく、例えば、(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン等が挙げられる。

【0011】本発明のバインダー組成物に用いる重合体のガラス転移温度(以下、「 $T_g$ 」ということがある。)は、通常、-80~+50℃、好ましくは-75~+30℃、より好ましくは-70~+10℃のゴム質重合体であると望ましい。 $T_g$ が低すぎる重合体を用いると、電池容量の低下を招くことがあり、 $T_g$ が高すぎる重合体を用いると結着力が小さくなったり、電池特性の温度による変化が大きくなったりする可能性がある。

【0012】本発明バインダーとして用いられる重合体の、電極活物質1g当りへの吸着量が、通常、1~50mg、好ましくは2~45mgである。バインダーの活物質への吸着量が1mgより小さいと、活物質の結着に必要なバインダーを用いても遊離の重合体が発生して活物質使用量を抑制することがある。逆に、バインダーの活物質への吸着量が50mgより大きいと、バインダーが多量に必要となり、電池容積によって活物質量が制限されて電池容量が抑えられる可能性がある。

【0013】電極活物質へのバインダーである重合体の吸着量は、下記の方法により求めることができる。約10gの電極活物質と固形分換算で約2gのバインダー組成物を秤量してビーカーに仕込み、更にバインダー組成

物に用いられる液状媒体(以下、「分散媒」ということがある。)を、これらの合計が約100gとなるよう加える。このとき、重合体と分散媒との合計重量に対する重合体の濃度 $C_0$ 。(初期濃度、単位はmg/g)および重合体と分散媒との合計重量に対する活物質の濃度 $m$ (単位はg/g)を計算する。振とう機で振とうして電極活物質に重合体を十分に吸着させた後、遠心分離機で固形分(重合体を吸着した活物質)と分離液(分散媒に遊離重合体粒子が分散している分散液)に分ける。次いで、分離液中の遊離重合体の重量を測定し、これを当初の重合体と分散媒との合計重量で除して遊離バインダー濃度 $C$ 。(平衡濃度、単位はmg/g)を求める。電極活物質への重合体の吸着量 $W$ (単位 mg/g)を下式により求める。

$$W = (C_0 - C) / m$$

本発明に用いるバインダーは前記した重合体分散液を混合することにより、活物質表面に吸着する際の充填密度が高く、少量の使用でも効果的に活物質表面がバインダーで被覆されるので集電体に強く結着される。分散液中の重合体のガラス転移温度は分散液を塗布し、乾燥して得たキャストフィルムを用いて示差走査熱量計によって測定することで求められる。

【0014】本発明のバインダー組成物に用いることのできる液状媒体(分散媒)としては、水のほか大気圧での沸点が80~350℃である非水系媒体が好ましい。このような非水系媒体としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；トルエン、キシレン、n-ドデカン、テトラリンなどの炭化水素類；2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、ラウリルアルコールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ホロン、アセトフェノン、イソホロンなどのケトン類；酢酸ベンジル、酪酸イソペンチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類；o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジンなどのアミン類；N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -ブチロラクトンなどのラクトン類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどのスルホキシド・スルホン類などが挙げられる。これらの中でも水およびN-メチルピロリドンが好ましい。

【0015】本発明のバインダー組成物は、一次粒子の最頻粒径が0.01  $\mu\text{m}$ 以上、0.25  $\mu\text{m}$ 未満である重合体の液状媒体分散液(I)を重合体換算で70~99重量部と一次粒子の最頻粒径が0.25  $\mu\text{m}$ 以上、3  $\mu\text{m}$ 未満である重合体の液状媒体分散液(II)を重合体換算で1~30重量部とを混合してなる二次電池電極用バインダー組成物(但し、分散液(I)と分散液(II)とを混合後の重合体は、合計で100重量部である。)である。

【0016】一次粒子の最頻粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満である重合体の液状媒体分散液（1）が70重量部より少なくなる（一次粒子の最頻粒径が $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 未満である重合体の分散液が重合体基準で30重量部よりも多くなることと同じ）と、結着力が小さくなって、レート特性が低下する可能性があり、逆に多くなると、多量のバインダーが必要で高い電池容量が得られないことがある。

【0017】また、前記重合体の一次粒子は、下記の

〔1〕および〔2〕の要件を満たしていることが好ましい。

〔1〕 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の粒径区間に重合体の一次粒子が、通常70～99容積%、好ましくは75～97容積%、より好ましくは80～97容積%存在すること。

〔2〕 $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 未満の粒径区間に重合体の一次粒子が、通常1～30容積%、好ましくは3～25容積%、より好ましくは3～20容積%存在すること。

【0018】上記〔1〕の要件における重合体の一次粒子の存在割合が過度に小さいと結着力が小さくなって、レート特性が低下する可能性があり、逆に、過度に大きいと多量のバインダーが必要で高い電池容量が得られないことがある。上記〔2〕の要件における重合体の一次粒子の存在割合が過度に小さいと電池容量の低下を招く可能性があり、逆に、過度に大きいと結着力が小さくなる可能性がある。

【0019】重合体粒子の最頻粒径及び粒径分布の測定法は、特に限定されず、例えば、コールターカウンターやマイクロトラック、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。

【0020】前記バインダーである重合体の製造法は、特に限定されず、例えば、乳化重合、播種乳化重合、懸濁重合、播種懸濁重合、溶液析出重合などが挙げられる。重合体を溶剤に溶解しない膨潤させ、該溶媒と相溶しない媒体中で攪拌混合した後、脱溶剤する溶解分散法も可能である。また、これらにより得られた重合体粒子に対して化学修飾や電子線照射などの物理的変性を行っても良い。

【0021】前記〔1〕および〔2〕の要件を満たしているバインダー組成物は、小粒径重合体粒子成分と大粒径重合体粒子成分とを前記重合法により別々に得て、それらを混合することによって2段階で得てもよいが、前記重合法のうち、乳化重合、懸濁重合などを反応中に重合系に新たに分散安定剤を添加することにより1段階で得ることもできる。

【0022】前記バインダーである重合体を得るための重合性不飽和単量体としては、上記の粒径分布上の条件を満たす重合体粒子を与えることのできる単量体であれば特に限定されない。かかる単量体の例としては、ア

リル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-デシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、マレイン酸モノメチル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン等の共役ジエン化合物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物；エチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物などを挙げることができる。これらは1種または2種以上使用することができる。

【0023】また、上記単量体を主とし、これに少量の架橋性単量体を加えて重合することにより、バインダーとなる重合体に架橋構造を付与することは、重合体が分散媒や電解液に溶解しにくくなるので好ましい。かかる架橋性単量体としては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコールなどの多官能ジメタクリル酸エステル；トリメタクリル酸トリメチロールプロパンなどの多官能トリメタクリル酸エステル；ジアクリル酸ポリエチレングリコール、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコールなどの多官能ジアクリル酸エステル；トリアクリル酸トリメチロールプロパンなどの多官能トリアクリル酸エステルなどが挙げられる。架橋性単量体は、重合性単量体全体に対して、通常、0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%の割合で使用される。

【0024】さらに上記した乳化重合や懸濁重合などによって得られる重合体の水性分散液には、アンモニア、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなど）水酸化物、無機アンモニウム化合物（塩化アンモニウムなど）、有機アミン化合物（エタノールアミン、ジエチルアミンなど）などの水溶液を加えてpH調整することができる。なかでも、アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物を用いてpH5～13、好ましくは6～12の範囲になるように調整することは、集電体と活物質との結着性を向上させるので好ましい。

【0025】本発明のバインダー組成物を調製する方法は特に制限されない。乳化重合などによって得られた重合体の水性分散液をそのままバインダー組成物として用いることができるが、水を非水系液状媒体に分散媒置換して、非水系液状媒体に重合体を分散させた組成物とすることもできる。バインダーである重合体が粉末粒子の場合に、これを分散媒に分散させて本発明のバインダー組成物を調製してもよい。また、分散媒置換する場合は、水性分散液に非水系液状媒体を加えた後、分散媒中の水分を蒸留、限外濾過などにより除去する。残存水分が5重量%以下、好ましくは0.5重量%以下になるまで除去して分散媒に用いると、優れた初期電池容量が得られる。バインダー組成物における、全重合体成分の濃度、即ち固形分濃度は、通常、0.5～80重量%、好ましくは1～70重量%、より好ましくは1～60重量%である。

【0026】本発明のバインダー組成物には、塗工性を改善するため増粘剤を添加することができる。増粘剤の例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類、およびこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸、変性ポリ（メタ）アクリル酸などのポリカルボン酸類、およびこれらのアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体などのポリビニルアルコール系（共）重合体；（メタ）アクリル酸、マレイン酸及びフマル酸等の不飽和カルボン酸とビニルエステルとの共重合体の鹸化物；などの水溶性ポリマーが挙げられる。

【0027】特に好ましい例としては、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩などである。本発明のバインダー組成物が増粘剤を含有する場合、増粘剤の使用割合は、全重合体重量（全固形分重量）に対して、通常、5～95重量%、好ましくは10～80重量%、より好ましくは20～75重量%である。

【0028】本発明の二次電池電極用スラリー（以下、単に「スラリー」と記すことがある。）は、上述した本発明のバインダー組成物に電極活物質および必要に応じて導電付与剤などの添加剤を混合、分散して得られるもので、集電体に塗布して二次電池電極を製造するためのものである。

【0029】電極活物質は、二次電池の種類により異なる。リチウムイオン二次電池の場合、負極活物質、正極活物質とも、通常のリチウムイオン二次電池電極の製造に使用されるものであればいずれであっても用いることができる。すなわち、負極活物質としては、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子、 $A_x B_y$

$O_z$ （但し、Aはアルカリ金属または遷移金属、Bはコバルト、ニッケル、アルミニウム、スズ、マンガンなどの遷移金属から選択された少なくとも一種、Oは酸素原子を表し、X、YおよびZはそれぞれ $1.10 > X > 0.05$ 、 $4.00 > Y > 0.85$ 、 $5.00 > Z > 1.5$ の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物などが例示される。

【0030】リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、非晶質 $MoS_3$ 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O_5$ 、 $P_2O_5$ 、 $MoO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ などの遷移金属酸化物や $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などが例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリp-フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることもできる。

【0031】ニッケル水素二次電池の場合、活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれも用いることができ、負極活物質としては、水素吸蔵合金を用いることができる。また、正極活物質としては、オキシ水酸化ニッケル、水酸化ニッケルなどを用いることができる。

【0032】本発明においてバインダーとなる重合体の使用量は、活物質100重量部あたり、正極では、通常、0.2～2重量部、好ましくは0.5～1.2重量部であり、負極では、通常、0.3～3重量部、好ましくは0.5～1.8重量部である。本発明でのバインダー使用量が従来のバインダーの半分から1/10程度の少ない量でも所定の結着力を得ることができるため、本発明の二次電池電極を用いた二次電池は高い容量と充電速度が得られる。

【0033】本発明の二次電池電極用スラリーに必要なに応じて添加される導電付与剤としては、リチウムイオン二次電池ではグラファイト、活性炭などのカーボンが用いられる。ニッケル水素二次電池では、正極では酸化コバルト、負極ではニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、カーボンなどを挙げることができる。上記両電池において、カーボンとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン類を挙げることができる。中でも、アセチレンブラック、ファーネスブラックが好ましい。導電付与剤の使用量は、通常、活物質100重量部あたり1～20重量部、好ましくは2～10重量部である。

【0034】スラリー調製のための混合攪拌には、スラリー中に、電極活物質の凝集体が残らないような混合機と、必要にして十分な分散条件とを選択する必要がある。分散の程度は粒ゲージにより測定可能であるが、少なくとも $100\mu m$ より大きい凝集体が無くなるように混合分散すべきである。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、撹拌機、超音波分散機、ホモ

ジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどが例示される。

【0035】本発明の二次電池用電極は、金属箔などの集電体に、本発明の二次電池電極用スラリーを塗布し、乾燥することにより、バインダーおよび活物質を、さらに必要により加えられた増粘剤、導電付与剤などを含有する混合層を結着させてなるものである。本発明の二次電池用電極は、下記に示すように正極、負極のいずれにも使用することができる。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されない。リチウムイオン二次電池では、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものであるが、特に正極にアルミニウムを、負極に銅を用いた場合、本発明のバインダー組成物の効果が最もよく現れる。ニッケル水素二次電池では、パンチングメタル、エキスパンドメタル、金網、発泡金属、網状金属繊維焼結体、金属メッキ樹脂板などを挙げることが出来る。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状のものである。

【0036】スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布するスラリー量も特に制限されないが、液状媒体を乾燥して除去した後に形成される、活物質、バインダーなどからなる混合層の厚さが、通常、0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmになる量が一般的である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥速度は、通常は応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離したりしない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く液状媒体が除去できるように調整する。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0037】本発明の二次電池は、上記の二次電池電極や電解液を含み、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造されるものである。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0038】電解液は、通常の二次電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。電解質としては、リチウムイオン二次電池では、従来より公知のリチウム塩がいずれも使

用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{S}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。また、ニッケル水素二次電池では、例えば、従来公知の濃度が5モル/リットル以上の水酸化カリウム水溶液を使用することができる。

【0039】この電解質を溶解させる溶媒は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； $\gamma$ -ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類等が挙げられ、これらは単独もしくはは二種以上の混合溶媒として使用することができる。

【0040】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例に於ける部および%は、特記がない限り重量基準である。実施例および比較例に中のバインダー組成物の特性ならびに電極および電池の製造と評価は、以下の方法により行なった。

【0041】〔バインダー組成物特性〕

(1) 粒径分布

レーザー光を用いた光回折による粒度分布測定装置コールターLS230およびLS-100(共にコールター社製)を用いて重合体の粒径分布を測定し、データは体積基準で計算した。

(2) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

バインダーとなる重合体のT<sub>g</sub>は、示差走査型熱量計(DSC)により、昇温速度10℃/分で測定した。単位℃。

(3) 活物質への吸着

負極の場合は比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $25\mu\text{m}$ の人造黒鉛(日本黒鉛株式会社製)、正極の場合は比表面積 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウムを活物質として使用して、前述の方法により、電極活物質への重合体の吸着量Wを算出した。単位 $\text{mg/g}$ -活物質。

【0042】〔電極および電池の製造と評価〕

(4) リチウムイオン二次電池電極の製造

正極および負極を次ぎの方法で作製した。すなわち、正極スラリーをアルミニウム箔(厚さ $20\mu\text{m}$ )に、また負極スラリーを銅箔(厚さ $18\mu\text{m}$ )に、ドクターブレ

ード法によってそれぞれの片面に均一に塗布し、乾燥機で120℃、15分間乾燥した後、さらに真空乾燥機にて5mmHg、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が正極3.4g/cm<sup>3</sup>、負極1.4g/cm<sup>3</sup>となるように圧縮し、共に混合層の厚みが100μmの電極を得た。

【0043】(5) リチウムイオン二次電池の製造  
正極および負極を直径15mmの円形に切り抜き、直径18mm、厚さ25μmの円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、互いに活物質が対向し、外装容器底面に正極のアルミニウム箔または金属リチウムが接触するように配置し、さらに負極の銅箔または金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器(直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm)中に収納した。この容器中に下記の電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電池を製造した。電解液はエチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート=33/67(20℃での体積比)にLiPF<sub>6</sub>の1モル/リットルを溶解した溶液を用いた。

【0044】(6) 結着力の試験

二次電池電極から、塗布方向に長さ100mm、幅25mmの長方形を切り出して試験片とする。試験片の混合層面全面にセロハンテープを貼り付けた後、試験片の一端のセロハンテープ端と集電体箔端を上下に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定する。応力が大きいほど混合層の集電体への結着力が大きいと判断する。単位 g/cm。

【0045】(7) 電池容量の測定

電池容量の測定は、負極では、25℃で充放電レートを0.1Cとし、定電流法(電流密度:0.5mA/g-活物質)で、1.2Vに充電し、0Vまで放電する充放電を各5回繰り返し、その都度電池容量を測定する。繰り返し測定した電池容量の平均値を評価結果とする。正極では、25℃で充放電レートを0.1Cとし、定電流法(電流密度:0.5mA/g-活物質)で1.2Vに充電し、3Vまで放電する充放電を各5回測定して、負極と同様にして求める。単位は(mAh/g)である。

【0046】(8) 充放電サイクル特性

コイン型電池を用いて25℃雰囲気、負極試験は、正極を金属リチウムとして、0Vから1.2Vまで、正極試験は、負極を金属リチウムとして、3Vから4.2Vまで、いずれも0.1Cの定電流法によって5サイクル目の放電容量[単位=mAh/g:活物質当たり(以下、電気容量に関しては同じ)]と50サイクル目の放電容量(単位=mAh/g)を測定し、5サイクル目の

放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した値であり、この値が大きいほど放電容量減が少なく、良い結果である。

【0047】〔重合体分散液の合成例1〕反応器に水100部と、ブタジエン42部、スチレン30部、アクリロニトリル8部、メタクリル酸メチル18部およびイタコン酸2部からなる単量体100部と、連鎖移動剤としてt-ブチルメルカプタン1部と、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム

1.5部と、開始剤として過硫酸カリウム0.4部と、炭酸ナトリウム0.3部とを仕込み、攪拌しながら70℃で8時間重合し、重合転化率96%で反応を終了した。続いて、この反応器に水10部と、ブタジエン14部と、スチレン15部およびメタクリル酸メチル6部からなる単量体類と、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム0.1部と、開始剤として過硫酸カリウム0.2部と、炭酸ナトリウム0.1部とを添加して80℃にて8時間重合反応を継続した後、反応を終了させた。このときの重合転化率は98%であった。重合体分散液から未反応単量体を除去し、濃縮後、10%水酸化ナトリウム水溶液及び水を添加して、重合体分散液の固形分濃度及びpHを調整し、固形分濃度41%、pH7.2の重合体分散液(A)を得た。重合体粒子の最頻粒径(モード径)は0.15μmであった。

【0048】〔重合体分散液の合成例2〕反応器に水100部と、ブタジエン100部と、連鎖移動剤としてt-ブチルメルカプタン0.5部と、界面活性剤としてロジン酸カリウム2.5部と、開始剤として過硫酸カリウム0.2部および炭酸ナトリウム0.5部を仕込み、温度60℃で50時間重合反応を継続した後、反応を終了させた。このときの重合転化率は97%であった。重合体分散液から未反応単量体を除去した後、水を添加して、重合体分散液の固形分濃度を調整して、固形分濃度50%の重合体分散液(B)を得た。重合体粒子の最頻粒径は0.35μmであった。

【0049】〔重合体分散液の合成例3〕反応器に水200部と、ブタジエン70部およびスチレン30部からなる単量体100部と、連鎖移動剤としてt-ブチルメルカプタン0.2部と、界面活性剤としてロジン酸カリウム4.5部およびアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.2部と、開始剤系としてパラメタンハイドロパーオキシド0.07部、ナトリウムヒドロサルファイト0.01部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド四ナトリウム塩0.025部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.06部、硫酸鉄0.04部及び炭酸ナトリウム0.2部を仕込み、温度5℃にて重合反応を開始し、サンプリングを継続して行い、重合転化率が62%になった時点で重合反応を終了させた。重合体分散液から未反応単量体を除去し、濃縮



後、水を添加して、重合体分散液の固形分濃度を調整して、固形分濃度 3.2% の重合体分散液 (C) を得た。重合体粒子の最頻粒径は 0.10  $\mu\text{m}$  であった。

【0050】〔重合体分散液の合成例 4〕反応器に、重合体分散液 (C) 6 部およびブタジエン 2 部を仕込み、60℃ で 2 時間攪拌混合した。重合体分散液からブタジエンを回収し、濃縮後、水を添加して、重合体分散液を調整して、固形分濃度 4.5% の重合体分散液 (D) を得た。重合体粒子の最頻粒径は 0.31  $\mu\text{m}$  であった。

【0051】〔重合体分散液の合成例 5〕反応器に水 240 部と、2-エチルヘキシルアクリレート 85 部、アクリロニトリル 11 部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート 2 部、トリエチレングリコールジメタクリレート 2 部からなる単量体類 100 部と、重合開始剤として過硫酸カリウム 1.5 部とを仕込み、攪拌しながら 80℃ に加熱して重合反応を開始し、サンプリングを継続して行い、重合転化率 9.8% になった時点で冷却して反応を終了させた。重合体分散液から未反応単量体を除去し、濃縮後、10% 水酸化ナトリウム水溶液及び水を添加して、重合体分散液の固形分濃度及び pH を調整して、固形分濃度 4.0%、pH 7.3 の重合体分散液 (E) を得た。重合体粒子の最頻粒径は 0.15  $\mu\text{m}$  であった。

【0052】〔重合体分散液の合成例 6〕反応器に水 250 部と、ブチルアクリレート 45 部、メチルメタクリレート 54 部およびメタクリル酸 1 部からなる単量体 100 部と、ポリビニルアルコール 5 部とを仕込み、70℃ で懸濁重合を行い、サンプリングを継続して行い、重合転化率が 9.5% になった時点で反応を終了した。重合体分散液から未反応単量体を除去し、濃縮後、10% 水酸化ナトリウム水溶液及び水を添加して、重合体分散液の固形分濃度及び pH を調整して、固形分濃度 3.8%、pH 7.2 の重合体分散液 (F) を得た。重合体粒子の最頻粒径は 1.7  $\mu\text{m}$  であった。

【0053】〔重合体分散液の合成例 7〕反応器に水 200 部と、ブタジエン 100 部と、連鎖移動剤として t-ブチルメルカプタン 0.5 部と、界面活性剤としてロジン酸カリウム 2 部、開始剤として過硫酸カリウム 0.3 部及び炭酸ナトリウム 0.3 部とを仕込み、温度 60℃ で重合を開始し、サンプリングを継続して行い、重合転化率が 5.0% と 8.0% になった時点でロジン酸カリウム 1 部ずつ添加し、重合転化率が 9.5% になった時点で反応を終了させた。重合体分散液から未反応単量体を除去し、濃縮後、水を添加して、重合体分散液の固形分濃度を調整し、固形分濃度 3.2% の重合体分散液 (G) を得た。重合体粒子の最頻粒径は 0.08  $\mu\text{m}$  であった。

【0054】〔実施例 1〕重合体分散液 (A) と重合体分散液 (B) とを固形分の重量比 90:10 で混合して、固形分濃度 4.2% のバインダー組成物を得た。この

バインダー組成物の粒径分布を測定したところ、粒径が 0.01  $\mu\text{m}$  以上、0.25  $\mu\text{m}$  未満の粒子は 88.8 容積%、0.25  $\mu\text{m}$  以上、3  $\mu\text{m}$  未満の粒子は 11.2 容積% であった。また、ガラス転移温度は -15℃、電極活物質 1 g への重合体の吸着量は 18 mg であった。この組成物 4.8 部を、吸着量測定に使ったと同じ黒鉛 100 部、カルボキシメチルセルロース〔セロゲン WSC、第一工業製薬 (株) 製〕2% 水溶液 75 部および水 100 部とともに自動乳鉢 (石川式搗潰機、石川工場社製) で 20 分間混合した。水 25 部を添加してさらに 2 分間混合して、固形分濃度 3.4% の負極スラリーを得た。負極スラリーの粘度は、ブルックフィールド粘度計〔BM 型、ローター #4、60 rpm、トキメック社製〕で 3500 mPa・s であった。この負極スラリーを厚さ 18  $\mu\text{m}$  の銅箔にドクターブレードで乾燥厚さ 120  $\mu\text{m}$  程度になるように塗布し 120℃ のホットプレート上で乾燥した後、ロールプレス装置で密度 1.4 g/cm<sup>3</sup> に圧密処理して負極 (1) を得た。負極 (1) のバインダー結着力、ならびに、負極 (1) および正極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表 1 に記す。

【0055】〔実施例 2〕実施例 1 において、重合体分散液 (A) を重合体分散液 (C) に、重合体分散液 (B) を重合体分散液 (D) にそれぞれ変更して固形分濃度 3.3% のバインダー組成物を得、該組成物の量 4.8 部を 6.1 部に変えた以外は実施例 1 と同様に操作して負極 (2) を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が 0.01  $\mu\text{m}$  以上、0.25  $\mu\text{m}$  未満の粒子が 92.7 容積%、0.25  $\mu\text{m}$  以上、3  $\mu\text{m}$  未満の粒子が 7.3 容積% であった。このとき、負極スラリーは、固形分濃度 3.4%、粘度 3100 mPa・s であった。負極 (2) の製造に使用したバインダー組成物の特性、負極 (2) のバインダー結着力、ならびに、負極 (2) および正極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表 1 に記す。

【0056】〔実施例 3〕重合体分散液 (E) と重合体分散液 (F) とを固形分の重量比 90:10 で混合して、固形分濃度 4.0% のバインダー組成物を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が 0.01  $\mu\text{m}$  以上、0.25  $\mu\text{m}$  未満の粒子が 90.2 容積%、0.25  $\mu\text{m}$  以上、3  $\mu\text{m}$  未満の粒子が 9.8 容積% であった。バインダー組成物の特性を表 1 に示す。該バインダー組成物 3 部、カルボキシメチルセルロース (第一工業製薬製、セロゲン 7A) 5% 水溶液 16 部、アセチレンブラック 2 部、グラファイト粉末 3 部および水 11 部を自動乳鉢で 20 分間混合した後、吸着量測定に使ったと同じ LiCoO<sub>2</sub> 100 部を添加して 10 分間混合して、固形分濃度 7.9%、粘度 2800 mPa・s の正極スラリーを得た。この正極スラリーを厚さ 21  $\mu\text{m}$  のアルミ箔にドクターブレードで乾燥厚さ 120  $\mu\text{m}$  程度になる

ように塗布し120℃のホットプレート上で乾燥した後、ロールプレス装置で密度 $3.4\text{ g/cm}^3$ に圧密処理して正極(3)を得た。正極(3)のバインダー結着力、ならびに、正極(3)および負極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表1に記す。

【0057】〔実施例4〕実施例1において、重合体分散液(A)と重合体分散液(B)を固形分重量比90:10で混合して得られた固形分濃度42%のバインダー組成物4.8部を用いる代わりに、重合体分散液(A)と重合体分散液(B)を固形分重量比75:25で混合して得られた固形分濃度43%のバインダー組成物4.7部を使った以外は実施例1と同様に操作して負極(4)を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の粒子が73.9容積%、 $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 未満の粒子が26.1容積%であった。このとき、負極スラリーは、固形分濃度34%、粘度 $3400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。負極(4)の製造に使用したバインダー組成物の特性、負極(4)のバインダー結着力、ならびに、負極(4)および正極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表1に記す。

【0058】〔実施例5〕重合体分散液(A)と重合体分散液(B)を固形分重量比96:4の重量割合で混合してバインダー組成物を得た。その組成物100部に対して3倍容量のN-メチルピロリドン(以下、「NMP」と記すことがある。)を混合し、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で80℃にて水を留去した後、粘度調整のためNMPを更に加えて、NMPを分散媒とする固形分濃度9%のバインダー組成物を得た。NMPを分散媒とするバインダー組成物の特性、特に粒径分布を測定することは困難なので、表1にはNMP置換前のバインダー組成物の特性値を示す。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の粒子が96.2容積%、 $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 未満の粒子が3.8容積%であった。該NMP置換のバインダー組成物23部を吸着量測定に使ったと同じ黒鉛100部、エチレンービニルアルコールコポリマー(エチレン単位40mol%)10%NMP溶液20部およびNMP140部とともに自動乳鉢で20分間混合した。NMP20部を添加してさらに2分間混合して、固形分濃度34%、粘度 $2900\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の負極スラリーを得た。この負極スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔にドクターブレードで乾燥厚さが $100\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し120℃のホットプレート上で乾燥した後、ロールプレス装置で密度 $1.4\text{ g/cm}^3$ に圧密処理して負極(5)を得た。負極(5)のバインダー結着力、ならびに、負極(5)および正極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表1に記す。

【0059】〔実施例6〕重合体分散液(E)と重合体分散液(F)とを固形分重量比90:10で混合してバインダー組成物を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の粒子が90.1容積%、 $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 未満の粒子が9.9容積%であった。その組成物100部に対して3倍容量のNMPを混合し、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で80℃にて水を留去した後、粘度調整のためNMPを更に加えて、NMPを分散媒とする固形分濃度8%のバインダー組成物を得た。実施例5と同様の理由で、表1には、NMP置換前のバインダー組成物の特性値を示す。該NMP置換のバインダー組成物15部を、10%のエチレンービニルアルコール共重合体(エチレン単位40mol%)NMP溶液18部、アセチレンブラック3部およびNMP5部とともに自動乳鉢で20分間混合した。次に吸着量測定に使ったと同じ $\text{LiCoO}_2$ 100部を添加して10分間混合し、更にNMP9部を添加して10分間混合して、固形分濃度78%、粘度 $2400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の正極スラリーを得た。この正極スラリーを厚さ $21\mu\text{m}$ のアルミ箔にドクターブレードで乾燥厚さが $120\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し120℃のホットプレート上で乾燥した後、ロールプレス装置で密度 $3.4\text{ g/cm}^3$ に圧密処理して正極(6)を得た。正極(6)のバインダー結着力、ならびに、正極(6)および、負極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量、およびレート特性を表1に示す。

【0060】〔比較例1〕実施例1において、重合体分散液(A)と重合体分散液(B)を混合して得たバインダー組成物4.8部に代えて重合体分散液(A)4.9部を使った以外は実施例1と同様にして、負極(7)を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の粒子が99.8容積%、 $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 未満の粒子が0.2容積%であった。負極スラリーは、固形分濃度34%、粘度 $3600\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。負極(7)の製造に使用したバインダー組成物の特性、負極(7)のバインダー結着力、ならびに、負極(7)および正極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表1に記す。

【0061】〔比較例2〕実施例1において、重合体分散液(A)と重合体分散液(B)を混合して得たバインダー組成物4.8部に代えて重合体分散液(B)4部を使った以外は実施例1と同様にして負極(8)を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の粒子が1.6容積%、 $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 未満の粒子が98.4容積%であった。負極スラリーは、固形分濃度34%、粘度 $3200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。負極(8)の製造に使用したバインダー組成物の特性、負極(8)のバインダー結着力、

ならびに、負極（８）および正極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表１に記す。

【００６２】〔比較例３〕実施例１において、重合体分散液（Ａ）と重合体分散液（Ｂ）を混合して得たバインダー組成物４．８部に代えて重合体分散液（Ｇ）を使った以外は実施例１と同様にして負極（９）を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が０．０１μm以上、０．２５μm未満の粒子が１００容積％、０．２５μm以上、３μm未満の粒子が０容積％であった。負極スラリーは、固形分濃度３４％、粘度３７００mPa・sであった。負極（９）の製造に使用したバインダー組成物の特性、負極（９）のバインダー結着力、ならびに、負極（９）および正極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表１に記す。

【００６３】〔比較例４〕実施例３において、重合体分散液（Ｅ）と重合体分散液（Ｆ）を混合して得たバインダー組成物３部に代えて重合体分散液（Ｅ）３部を使った以外は実施例３と同様にして正極（１０）を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が０．０１μm以上、０．２５μm未満の粒子が９９．７容積％、０．２５μm以上、３μm未満の粒子が０．３容積％であった。正極スラリーは、固形分濃度７９％、粘度３０００mPa・sであった。正極（１０）の製造に使用したバインダー組成物の特性、正極（１０）のバインダー結着力、ならびに、正極（１０）および負極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表１に記す。

\*

表１

	実施例					
	１	２	３	４	５	６
バインダー特性						
粒径範囲１の量（容積％）	88.8	92.7	80.2	73.9	96.2	90.1
粒径範囲２の量（容積％）	11.2	7.3	9.8	26.1	3.8	9.9
ガラス転移温度（℃）	-15	-55	-33	-65	-9	-33
重合体の吸着量（mg/g）	18	8	2	27	11	2
電極特性						
結着力（g/cm）	14	13	11	11	12	10
電池特性						
電池容量（mAh/g）	344	346	146	344	347	142
レート特性（％）	97	95	95	94	96	97
	比較例					
	１	２	３	４	５	６
バインダー特性						
粒径範囲１の量（容積％）	99.8	1.6	100	99.7	0.2	100
粒径範囲２の量（容積％）	0.2	98.4	0	0.3	99.8	0
ガラス転移温度（℃）	-5	-80	-15	-38	13	-43
重合体の吸着量（mg/g）	11	64	17	1	2	10
電極特性						
結着力（g/cm）	7	5	8	7	6	8
電池特性						
電池容量（mAh/g）	334	330	326	138	135	130
レート特性（％）	89	85	83	90	88	80

粒径範囲１：一次粒子の最頻粒径が０．０１μm以上、０．２５μm未満

粒径範囲２：一次粒子の最頻粒径が０．２５μm以上、３μm未満

【００６７】表１から以下のことがわかる。一次粒子の最頻粒径が０．２５μm以上、３μm未満である重合体分散液（ＩＩ）を混合しない比較例１、３、４および６のバインダー組成物は、電極での集電体への結着力が小

\* 【００６４】〔比較例５〕実施例３において、重合体分散液（Ｅ）と重合体分散液（Ｆ）の混合で得たバインダー組成物３部に代えて重合体分散液（Ｆ）３．２部を使った以外は実施例３と同様にして、正極（１１）を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が０．０１μm以上、０．２５μm未満の粒子が０．２容積％、０．２５μm以上、３μm未満の粒子が９９．８容積％であった。正極スラリーは、固形分濃度７９％、粘度２７００mPa・sであった。正極（１１）の製造に使用したバインダー組成物の特性、正極（１１）のバインダー結着力、ならびに、正極（１１）および負極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表１に記す。

【００６５】〔比較例６〕実施例３において、重合体分散液（Ｅ）と重合体分散液（Ｆ）を混合して得たバインダー組成物３部に代えて重合体分散液（Ｇ）３．８部を使った以外は実施例３と同様にして正極（１２）を得た。バインダー組成物の粒径分布は、粒径が０．０１μm以上、０．２５μm未満の粒子が１００容積％、０．２５μm以上、３μm未満の粒子が０容積％であった。正極スラリーは、固形分濃度７９％、粘度３１００mPa・sであった。正極（１２）の製造に使用したバインダー組成物の特性、正極（１２）のバインダー結着力、ならびに、正極（１２）および負極である金属リチウムを組み込んだ二次電池の電池容量およびレート特性を表１に記す。

【００６６】

【表１】

さく、得られる電池の電池容量が小さく、レート特性も悪くなった。一次粒子の最頻粒径が０．０１μm以上、０．２５μm未満である重合体分散液（Ｉ）を混合しない比較例２及び５のバインダー組成物は、電極での集電

体への結着力が小さく、得られる電池の電池容量が小さく、レート特性も悪くなった。

【0068】これに対して本発明で得られる実施例1～6のバインダー組成物では、電極での集電体への結着力が大きく、得られる電池の電池容量が大きく、レート特性も優れることが分かる。

\*

\*【0069】

【発明の効果】本発明のバインダー組成物を用いて電極を作製すると、集電体および活物質間の結着性が大きく、電池容量が大きく、レート特性の優れた二次電池が得られる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 中村 勝也  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 5H050 AA00 AA08 BA14 BA17 CA02  
CA07 CA11 CB03 CB07 CB16  
DA11 EA23 FA17 GA02 GA10  
HA01 HA05 HA14